

⑫ 公表特許公報(A)

平3-506047

⑬ 公表 平成3年(1991)12月26日

⑭ Int. Cl.⁵
C 08 G 75/02

識別記号
NTX

庁内整理番号
7167-4 J

審査請求 未請求
予備審査請求 有

部門(区分) 3(3)

(全 8 頁)

⑮ 発明の名称 末端停止コポリ (アリーレンスルフィド)

⑯ 特 願 平1-508048

⑰ 出 願 平1(1989)7月6日

⑱ 翻訳文提出日 平3(1991)1月14日

⑲ 国際出願 PCT/US89/02943

⑳ 国際公開番号 WO90/00575

㉑ 国際公開日 平2(1990)1月25日

優先権主張 ㉒ 1988年7月15日 ㉓ 米国(U S) ㉔ 219,123

㉕ 発 明 者 ファーガーバーグ、デビッド リ アメリカ合衆国、テネシー 37664、キングスポート、シマロン
チャード ドライブ 3812

㉖ 発 明 者 ワドキンズ、ジョセフ ジョン アメリカ合衆国、テネシー 37664、キングスポート、ビー、オ
ー、ボックス 3379

㉗ 出 願 人 イーストマン コダック カン アメリカ合衆国、ニューヨーク 14650、ロチェスター、ステイト
パニー ストリート 343

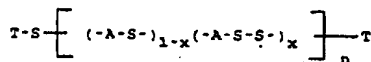
㉘ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外3名

㉙ 指 定 国 AT(広域特許), BE(広域特許), CH(広域特許), DE(広域特許), FR(広域特許), GB(広域特許), IT
(広域特許), JP, KR, LU(広域特許), NL(広域特許), SE(広域特許)

最終頁に続く

請求の範囲

1. 構造



(式中、Aは二価の置換または非置換の芳香族基であり、Tは一価の芳香族基であり、xは0.5~0.001の範囲にあり、nは少なくとも100である)
に該当するコポリ(アリーレンスルフィド)。

2. nが少なくとも200である請求の範囲第1項のコポリ(アリーレンスルフィド)。

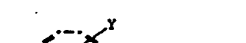
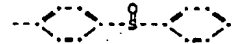
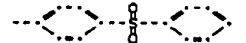
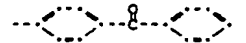
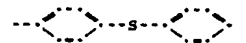
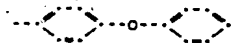
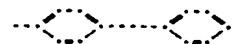
3. 前記芳香族基がフェニレン、ビフェニレン、ジフェニルエーテル、ジフェニルスルホン、ベンゾフェノン、ジフェノキシベンゼン及びナフタレンからなる群から選ばれる請求の範囲第1項のコポリ(アリーレンスルフィド)。

4. 前記芳香族基が非置換フェニレンまたはジフェニレンからなる請求の範囲第3項のコポリ(アリーレンスルフィド)。

5. 前記芳香族基が非置換フェニレンである請求の範囲第4項のコポリ(アリーレンスルフィド)。

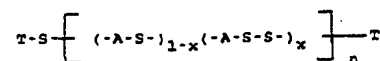
6. nが200~5,000の範囲にある請求の範囲第1項のコポリ(アリーレンスルフィド)。

7. Tが



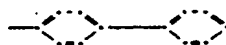
(式中、Yは-NO₂、-NH₂、-OR及び-COOR(式中、Rは炭素数1~4のアルキルである)からなる群から選ばれる)からなる群から選ばれる請求の範囲第1項のコポリ(アリーレンスルフィド)。

8. 構造



THIS PAGE BLANK (USPTO)

(式中、Aは二価の非置換フェニレン基であり、Tは



であり、 x は0.5～0.001の範囲にあり、 n は200～5,000の範囲にある)

に対応するコポリ(アリーレンスルフィド)。

末端停止コポリ(アリーレンスルフィド)

本発明は、ジヨード芳香族化合物及び少量のモノヨード芳香族化合物を元素状硫黄の存在下に加熱することによって製造される末端停止(terminated)コポリ(アリーレンスルフィド)に関する。前記モノヨード化合物は連鎖停止剤として作用する。

ポリ(アリーレンスルフィド)(PAS)樹脂は良好な熱安定性、特異な不溶性、耐化学環境性及び固有耐燃性を有する熱可塑性高分子材料である。PAS樹脂はさらに、良好な電子絶縁性を有し、そのために電氣的及び電子的用途に対して理想的なものである。それらは優れた耐化学腐蝕性により、パイプ、タンク、ポンプ及びその他の装置用の被覆のような有機溶媒及び強酸を含む化学環境における使用に理想的である。

ポリ(フェニレンスルフィド)(PPS)は、極性有機溶媒中でp-ジクロロベンゼンを硫化ナトリウムと反応させてPPS及び副生成物塩化ナトリウムを生成せしめることによって一般に製造される商品である。この方法はEdmonds-Hill重合法として知られ、基本的方法是米国特許第2,513,188号及び米国特許第2,538,941号中に開示されている。Edmonds-Hill重合法の改良としてはこの方法にN-ハロアミドを触媒として加えることが挙げられる(米国特許第3,285,882号)。Edmonds-Hill重合法はクロロ芳香族化合物のみを使用する。

Edmonds-Hill法において生成するPPSは10,000～40,000程度のあまり大きくない分子量のみを有し且つ比較的低い溶融粘度を有する。酸素の存在下にPPSを加熱することによって比較的高い分子量を得ることができる。加熱の間に、酸化、架橋及び連鎖伸長を含む種々の化学反応によってPPSの分子量が増大する。これらの硬化反応は、もっぱら分子量のあまり大きくない増加を達成しながら、固有の脆性を有し且つ延伸能の低下したポリマーを生ずる。さらに、硫化物及び/または水硫化物塩、たとえば硫化ナトリウム及び硫化水素ナトリウムの存在下における重合によって生成されるPPSはポリマー中に残留量の無機塩が存在する。これらの残留塩は、たとえば出発原料からのナトリウムカチオンと塩素または硫化物との組合せから生ずる塩化ナトリウム及び硫化ナトリウムである。ポリマー中のこれらの残留塩の存在はポリマーの腐蝕性を増大させ、ポリマーの延伸または紡糸特性を劣化させるおそれがある。残留塩はまた、延伸繊維を破壊させ、さらに紡糸口金孔の目詰まりの原因となる。

Edmonds-Hill法によって製造されるポリ(アリーレンスルフィド)に関する別の問題は電氣的性質に対する残留塩の影響である。残留塩の存在によって、ポリマーの吸湿性及び電氣的活性が増大し、それらの性質は高絶縁特性を必要とする用途には有害である。広範な抽出により、Edmonds-Hill法によって生成されるPPSの塩含量は低減させられるが、これらの塩の完全な除去は商業的には実施不可能である。

Edmonds-Hill法によって製造されるPPSに関する別の問題

はこれらのポリマーの結晶化速度が高いことである。高速な結晶化速度を必要とする用途もあるが、多くの用途にははるかに緩慢な結晶化速度を必要とする。これらのポリマーはジスルフィド単位をそれほど含まない。

米国特許第4,645,825号は、溶融粘度が5,000～3,000ポアズのプレポリマーを最初に調製し、次いで液液二相重合を予備成形することによる、「超高分子量」線状PASの製造方法を開示している。ジクロロ芳香族化合物のみが開示され、常用のアルカリ金属硫化物を用いてプレポリマーが形成される。「超高分子量」ポリマーは僅か何万ポアズ溶融粘度を有する。プレポリマーはアルカリ金属硫化物の存在下に標準Edmonds-Hill重合によって形成される。従って、生成するポリマーには前記した残留塩含量に関連する問題がない。これらのポリマーはまた、ジスルフィド単位をそれほど含まないと考えられる。

米国特許第4,645,825号はまた、ジクロロ芳香族またはジプロモ芳香族化合物を用いて常用のアルカリ金属硫化物または水硫化物の存在下に重合を行うことによって製造されるポリ(アリーレンスルフィド)を開示している。この方法によつては分子量及び溶融粘度が比較的高いポリマーが製造されるが、ポリマー中に残留無機塩が存在するため、腐蝕特性が低く、紡糸及び延伸能比較的不良となる。これらのポリマーはまた、ジスルフィド単位をそれほど含まないと考えられる。

我々は、アルカリ金属をそれほど含まず、調節可能な結晶化速度を有し且つ比較的安定な溶融粘度及び改良された溶融

THIS PAGE BLANK (USPTO)

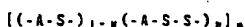
腐蝕特性を有する、末端停止 (terminated) コポリ (アリーレンスルフィド) を見出した。

本発明の末端停止コポリマーは、単に、ポリマーを製造するのに使用する方法においてアルカリ金属を使用しないという理由で、アルカリ金属をそれほど含まない。我々は特定の理論に限定したくないが、末端停止コポリマーの生成可能な結晶化速度はポリマー鎖中の少量の (-A-S-S-) またはジスルフィド単位存在によるものと信じられる。従って、これらのポリマーはコポリマーであると考えられる。コポリマー中のこれらのジスルフィド単位存在はポリマーの他の重要な特性、たとえば、ガラス転移温度、耐溶剤性、熱安定性及び酸化安定度にそれほど影響を与えない。

本発明の末端停止コポリマー中の大部分の反復単位は (-A-S-) 単位であり、(-A-S-S-) 単位またはジスルフィド単位の数は (-A-S-) 単位の数に比較して少ない。一般に、(-A-S-S-) 単位の割合は (-A-S-) 単位及び (-A-S-S-) 単位の総数に基づき 0.5 ~ 0.001 の範囲である。従って、コポリマーの反復部分は



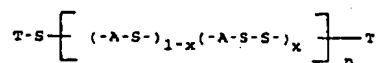
(式中、x は 0.5 ~ 0.001 の範囲である) として表すことができる。(-A-S-) 単位及び (-A-S-S-) 単位の配列は分子鎖全体にわたってランダムであると考えられる。x が 0.5 ~ 0.2 の範囲である場合には、A が p-フェニレンである場合に得られるポリマーは非晶質であり、結晶化が困難である。x が 0.2 ~ 0.1 の範囲にある場合には、得られる



(式中、重合度 n は 300℃において溶融粘度測定によって測定した場合に少なくとも 100 であり、好ましくは 200 ~ 5,000 の範囲である)

に対応するものとしてより具体的に表すことができよう。A が p-フェニレンである場合の重合度は、関係式 $\log(n) = 1.473 + 0.2873 \times \log(\text{溶融粘度})$ [溶融粘度はポアズで測定される] を用いて計算できる。

本発明によれば、コポリ (アリーレンスルフィド) は末端にモノヨード芳香族化合物から提供された一価の基を有し、構造



(式中、A は非置換芳香族基であり、T は一価の芳香族基であり、x は 0.5 ~ 0.001 の範囲にあり、n は少なくとも 100 である)

に対応するポリマーが生成する。

本発明の末端停止コポリ (アリーレンスルフィド) を製造するのに使用される方法において、構造



(式中、A は二価のアリーレン基である) に対応するジヨードアリーレン化合物をモノヨード芳香族化合物及び元素硫黄と反応させて、(-A-S-) 単位及び (-A-S-S-) 単位

特表平3-506047 (3)

ポリマーは熱的に結晶化することができ、230 ~ 260℃の結晶化融点を有する。x が 0.1 ~ 0.05 の範囲にある場合には、得られるポリマーは中程度の結晶化速度を有し、結晶化ポリマーは高結晶融点 (280 ~ 290℃) までアニールすることができ且つ結晶化速度の増加を示す、各々ますます低い及び高い温度の T_{ch} (加熱時結晶化温度) 及び T_{cc} (冷却時結晶化温度) を示す。x が 0.05 ~ 0.001 の範囲にある場合には、結晶化速度は x の減少に従って急速に増加する。

以下の表は、ポリ (フェニレンスルフィド) の結晶化速度に対するジスルフィド単位の影響をより明白に示す:

x	T_g	T_{cc}	T_{ch}	T_m	$T_{1/2}(130^\circ C)$
0.25	88	—	—	238	
0.14	90	—	—	251	
0.12	94	—	—	255	132 秒
0.10	92	168	—	243	
0.064	94	142	231	280	
0.055	95	140	226	278	
0.049	95	126	240	280	
0.000	91	126	242	278	12 秒

ポリマー鎖の大きさは便宜上、鎖中の各種の単位の総数として表すことができる。従って、本発明の末端停止コポリ (アリーレンスルフィド) の反復部分は構造

単位の両者を有する実質的に線状の、末端停止コポリ (アリーレンスルフィド) を生成する。

使用できるジヨード芳香族化合物としては、2 個のヨウ素置換基を有する非置換または置換の芳香族炭化水素が挙げられる。適当なジヨード芳香族化合物としては、芳香族炭化水素、窒素含有芳香族化合物、硫黄含有芳香族化合物及び酸素含有芳香族化合物が挙げられる。代表的な芳香族炭化水素としてはベンゼン及びビフェニル、ならびに縮合環芳香族炭化水素、たとえば、ナフタレン及びアントラセンが挙げられる。代表的な硫黄含有芳香族化合物としては、たとえば、チオフェン及びベンゾチオフェンが挙げられる。代表的な窒素含有芳香族化合物としてはピリジン及びキノリンが挙げられる。適当な酸素含有芳香族化合物は、たとえば、フラン、ジベンゾフランなどである。本発明に使用するのに適当な置換ジヨード芳香族化合物としては芳香族スルホン、ジアリールエーテル、ジアリールカルボニル、ジアリールスルフィドなどが挙げられる。

芳香族出発原料は 1 個またはそれ以上のアルキル基、好ましくは炭素数 1 ~ 6 のアルキル基によって置換されることができる。特に好ましいアルキル基はメチル、エチル、プロピル及びブチル基である。置換基の立体配置に制限はなく、たとえば、置換基はヨウ素を有する炭素に隣接した炭素上にあってもよいし、またはヨウ素を有する炭素からさらに隔たった炭素原子上にあってもよい。

さらに、芳香族炭化水素化合物上の置換基としてはフェニ

THIS PAGE BLANK (USPTO)

ル、ハロゲン、ヒドロキシ、ニトロ、アミノ、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ及びカルボキシレートエステル置換基ならびにアリールスルホン及びアリールケトンを挙げることができる。

好ましいジヨード芳香族化合物はジヨードベンゼン類、ジヨードナフタレン類、ジヨードビフェニル類、ジヨードジフェニルエーテル類及びジヨードトルエン類であり、これらは非置換であってもよいまたは前記の置換基のいずれかによって置換されていてもよい。

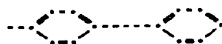
本発明に適当な具体的なジヨード芳香族化合物としては、

p-ジヨードベンゼン、m-ジヨードベンゼン、p, p'-ジヨードビフェニル、m, p'-ジヨードビフェニル、p, p'-ジヨードジフェニルスルホン、p, p'-ジヨードジフェニルエーテル、2, 6-ジヨードナフタレン及びp, p'-ジヨードベンゾフェノンが挙げられる。p-ジヨードベンゼン、p, p'-ジヨードビフェニル及びp, p'-ジヨードジフェニルエーテルが最も好ましい。

本発明のジヨード芳香族出発原料は任意の適当な方法によって製造できる。たとえば、ジヨード芳香族化合物は揮発的な液相または気相ヨウ素化反応によって製造できる。ジヨード芳香族化合物はこのような任意の方法によって製造できるが、ジヨード芳香族出発原料の好ましい製造方法は同時係属の米国出願第 912,806号(1986年9月9日出願);同第 026,896号(1987年3月25日出願);同第 029,959号(1987年3月25日出願)及び同第 029,898号(1987年3月25日出願)に開示されたものである。あるいは、ジヨード芳香族化合物は同時係



(式中、Yは $-NO_2$ 、 $-NH_2$ 、 $-OR$ 及び $-COOR$ (Rは炭素数1~4のアルキルである)からなる群から選ばれる)である。最も好ましい基は



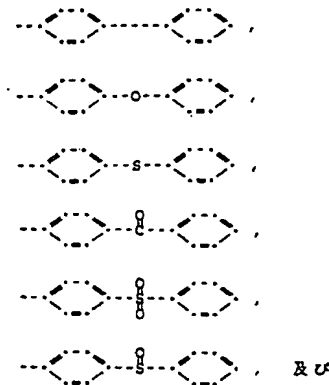
である。当業者には理解されるように、これらの基はすべて4-ヨードビフェニルエーテル及び4-ヨードジフェニルスルホンのような、基のモノヨード類自体によって提供される。

末端基Tを提供するのに使用するモノヨード芳香族化合物の量は、コポリマーの所望の分子量に従って広範囲に変化する。極めて高分子量のコポリマーに関しては、ジヨード芳香族炭化水素各1,000モルまたはそれ以上に対してわずか1モルのモノヨード芳香族化合物を使用できる。比較的低分子量が望ましい場合には、モノヨード芳香族化合物のジヨード芳香族化合物に対する比は1~10という低い値または1~5ですらあることができる。モノヨード芳香族化合物は重合の間の任意の都合のよい時間に加えることができるが、一般に便宜上、反応の開始時に添加する。

当業者には理解されるように、モノヨード芳香族化合物の使用によって、ある所定の平均長さで連鎖鎖が停止し、溶融液のポリマーのより安定な粘度が得られる。一般に、溶融液

属の米国出願第 029,899号(1987年3月25日出願);同第 029,956号(1987年3月25日出願);及び同第 029,949号(1987年3月25日出願)に開示されたようなヨウ素転移(translocation)法によって製造できる。これらの同時係属出願の開示を、これらの好ましい方法のより完全な記載のために参照することによって本明細書中に取り入れるものとする。

末端基Tを供するためには広く任意のモノヨード芳香族化合物を使用できるが、化合物の沸点は大気圧において200℃より高温であることが好ましく、沸点は230℃より高温であることがより好ましい。好ましい一価の基は



は、溶融粘度の経時変化があるレベル未満である場合に安定であると考えられる。この特性の測定は、十分に長い時間、たとえば、35分間にわたって溶融粘度を測定し、次いで溶融粘度の -3.4 乗を時間に対してプロットすることによって行う。この曲線に適合する直線の勾配を崩壊速度定数と称する。末端が停止されていないコポリ(アリーレンスルフィド)は一般に負の値 $\times 10^{-4}$ または時には負の値 $\times 10^{-3}$ の崩壊速度定数を有するが、本発明の末端停止コポリ(アリーレンスルフィド)は一般に最大値として -4.0×10^{-3} の崩壊速度定数を有し、より多くの場合には -1.0×10^{-3} または正の数でさえある。 10^{-4} のオーダーの分解速度定数の値はゼロに等しいほど十分に小さいと考えられる。

硫黄は元素状硫黄として反応し、元素状硫黄に可能な標準型のいずれかからなることができる。すなわち、硫黄はその同素体様種のいずれか、たとえば、正斜方晶シクロオクタ硫黄(S_8)または任意の他の環状元素状硫黄、たとえば、6~12個の硫黄原子を有するシクロ硫黄種のいずれか中に存在できる。さらに、任意の結晶型の硫黄をこの反応に使用できる。以外にも、元素状硫黄中の不純物はこの重合反応の効率または選択性に影響を与えるようではない。硫黄は好ましくは98%~100%の純度を有するが、これより低い純度を有する硫黄も使用できる。この感受性の欠如は、高純度の硫黄を必要とせず且つそれに関連する出費がないために商業的方法として使用する場合に本方法に有利である。

本発明のコ(ポリアリーレンスルフィド)の製造に使用する

THIS PAGE BLANK (USPTO)

る方法において、以下に示すように硫黄はジョード芳香族化合物と反応し、元素状ヨウ素を除去し且つPASを形成する。



ポリマーの生成はジョード芳香族化合物及び硫黄の相対化学量論に感受性でない。従って、過剰の硫黄または過剰のジョード芳香族化合物を重合反応に使用できる。過剰の硫黄を使用する場合には、ポリマー中にいくつかのジスルフィド結合が観察される。硫黄の量が減少するにつれて最終ポリマー中のジスルフィド結合の量が減少する。ジョード芳香族化合物が過剰に存在する場合には、最終重合の間に過剰のジョード芳香族化合物が除去されるならば、高重合体への重合がさらに起こる。

重合反応は好ましくは、硫黄及びジョード芳香族化合物を単に加熱して反応させることによって溶媒の不存在下に実施する。これらの条件下において、ジョード芳香族化合物自体が溶融した硫黄に対して溶媒として作用し、それによって容易で完全な反応を可能にする実質的に均質な溶液を形成する。

別の実施態様において、ジョード芳香族化合物は反応条件に対して不活性な、すなわち、ヨウ素及び硫黄との反応に不活性な有機溶媒中に溶解させることができる。たとえば、芳香族炭化水素、ジアリールスルフィド、ジアリールエーテル及びジアリールスルホンのような高沸点不活性芳香族溶媒が好ましい。重合されているジョード芳香族化合物に対応する溶媒を使用することが好ましい。従って、たとえば、ジョードベンゼンと硫黄との重合において、溶媒としてベンゼン、

トルエンまたはナフタレンを使用できよう。

また、固相重合によって本発明の重合反応を行うこともできる。固相重合によって極めて高い分子量及び溶融粘度とすることができる。初期溶融重合（または溶液重合）を実施した後、生成物を固相まで冷却する。さらに減圧または不活性ガス流下で固相において加熱及び重合することによって分子量は劇的に増加し、100,000を超える重量平均分子量とすることができる。固相または溶融重合法の間には架構は実質的に起こらないことに注目することが重要である。固相重合の後に生成される極めて高分子量のコポリマーはなお、実質的に線状であり、優れたフィルム及び繊維形成特性を有する。

ジョード芳香族化合物、モノヨード芳香族化合物及び硫黄の重合反応の間に、反応溶融液、溶媒または固体から元素状硫黄が生成されて発生する。元素状ヨウ素の除去によって重合反応の完了のための駆動力が与えられる。ヨウ素は、大気圧または過圧において空気または不活性ガス、たとえば窒素またはアルゴンを反応塊上にまたは反応塊中に通すことによって、あるいは反応装置に真空を適用することによって除去することもできる。元素状ヨウ素は回収して、商品としてまたは更に化学的方法のための反応体として使用できる。従って、この反応は、PAS及び元素状ヨウ素が共に有用な市販用化学製品であるので、反応生成廃棄物を生じない。

重合反応は一般に175℃より高い温度において実施する。反応は175℃未満の温度において実施できるが、重合反応がはるかに緩慢である。重合反応に対する温度の上限はなく、

ジョード芳香族化合物の分解温度未満の任意の温度において実施できる。特定のジョード芳香族化合物の場合には400℃を超える温度を使用できるが、ほとんどの重合反応について175～400℃の範囲の温度が適当であろう。特に好ましい温度範囲は180～350℃である。

反応は一般に少なくとも30分間実施し、10時間まで又はそれ以上続け、無限度に近い反応時間が理論的には可能である。正確な反応時間はジョード芳香族化合物、プロセスの工学的要件ならびに目的生成物の特定の分子量、粘度及び物理学的性質に依存するであろう。

本重合反応は回分反応容器中でも実施できるし、または半連続法もしくは連続法としても実施できる。反応混合物の攪拌は任意であるが、攪拌は重合生成物の生成及び収率を助ける。反応混合物の攪拌は任意の公知の方法、たとえば、機械的攪拌によってまたは不活性ガス流を反応混合物に通すことによって達成できる。

好ましい実施態様においては、ジョード芳香族化合物及び硫黄を連続式反応器中で合して重合反応を連続式に実施して、反応溶融液を形成する。窒素またはアルゴンのような不活性ガスを溶融液中に、好ましくは同流方向で、通し、それによって反応溶融液の攪拌及び混合を実施し、同時に発生する元素状ヨウ素を除去し、反応容器からヨウ素を洗い流す。あるいは、反応器に真空を適用して元素状ヨウ素を発生に応じて除去する。反応は回分条件下で同様によく進行し、回分及び連続法の組合せが本発明の範囲内で満足なものであると考え

られることに注目すべきである。

本発明の末端停止コポリマーは種々の造形品、たとえば、ペレット、繊維及び成形品の製造に有用である。コポリマーは常用の方法、たとえば、射出成形および溶融紡糸によってこれらの造形品の形態に製造できる。

反応中にアルカリ金属含有物質がないので、ポリマーマトリックス中に実質的にアルカリ金属は含まれていない。代表的には、アルカリ金属はコポリ（アリーレンスルフィド）の重量に基づき、100重量百万分未満、好ましくは10重量百万分未満である。アルカリ金属がそれほどないために、ポリマーの溶融加工能、特に繊維に溶融紡糸される能力が著しく増大する。

本発明の末端停止コポリ（アリーレンスルフィド）、特に末端停止コポリ（アリーレンスルフィド）は、ジスルフィド結合の存在により、結晶化速度が調節可能である。ジスルフィド結合の濃度は広範囲に変化させることができるので、ポリマーの他の望ましい特性を過度に犠牲にすることなく、結晶化速度を技術的適用に合うように容易に調節できる。さらに、結晶化速度は、極めて速い速度が望ましい用途の場合には慣用の核生成剤、たとえばタルク、テレフタル酸、シリカなどの添加によって一層増大させることができる。

米国出願番号第110,237号に開示された末端停止されていないコポリマーに比較した、末端停止された本発明のコポリマーの別の利点は、末端停止コポリマーの方が金属に対して腐蝕性でないことである。これは、電気的用途に使用する場

THIS PAGE BLANK (USPTO)

合ならびにコポリマーを成形品、紡糸用紡糸口またはフィルム押出用ダイに使用する場合に特に重要である。

発明の他の特徴は、代表的な実施態様の以下の説明において明白になるが、これらの実施態様は発明の説明のために記載するのであって、発明を限定するものではない。

例

実施例

以下の例中に記載した溶融液相重合反応は、真空ジャケット付きVigreux カラム及びドライアイス中で冷却された受け器を装着した攪拌フラスコ中で行った。これらのポリマーの繊維形成性は、ポリマー溶融液からストランドを延伸することによって確認した。いくつかのポリマーを試験して、 x の値またはポリマー鎖中(-A-S-)単位及び(-A-S-S-)単位の数を求めた。いくつかの場合には、アルカリ金属の重量百万分率及び結晶化速度を測定した。

ポリ(フエニレンスルフィド)の重量に基づくアルカリ金属の重量百万分率を原子吸光分析によって測定した。

結晶化速度は示差走査熱量法のハーフタイムによって、または問題のポリマーの T_{cc} 及び T_{cb} をポリフエニレンスルフィドホモポリマーの T_{cc} 及び T_{cb} と比較することによって測定した。全てのDSC分析は N_2 下で $20^\circ C$ /分の走査速度で行った。

重合度(n)は、溶融粘度を測定し、関係式 $\log(n) = 1.473 + 0.2873 \times \log(\text{溶融粘度})$ を適用して求めた。

溶融粘度は、 $300^\circ C$ 、25ラジアン/秒においてレオメトリ

ける。その温度にさらに1時間30分間保持した後、反応フラスコ中の圧力を約120トルに低下させ、その圧力に0.5時間保持する。圧力を再び約60トルに低下させ、その圧力にさらに0.5時間保持し、再び約30トルに低下させ、その圧力にさらに0.5時間保持し、最後に圧力を真空ポンプによって0.1トルに低下させる。この最後の圧力低下時に、バッチ温度を $250^\circ C$ に上昇させた。反応をこの温度に1時間5分間保持し、次いで浴温度をさらに1時間15分間の反応時間の間、 $300^\circ C$ に上昇させた。その後、フラスコを浴から取り出す。ポリマー溶融液を窒素下で冷却し、フラスコから取り出し、0.25 inのスクリーンを装着したWiley 微粉砕機中で粗砕する。収量は115.2 g (90.0%)であり、溶融粘度は $300^\circ C$ において15675 ポアズである。このポリマー顆粒10 gを0.2トルの圧力下において固体状態の(solid-state)管中に入れ、 $175^\circ C$ に加熱されたアルミニウムブロック中に1.5時間入れた。次いで、ブロックを $210^\circ C$ に上昇させた。12時間後、溶融粘度は $300^\circ C$ において 250×23 ポアズに増加しただけだった。末端停止されていない同様なコポリマーは53,500ポアズまで溶融粘度の増加を示す。末端停止されていない同様なコポリマーの別の製造では111,000ポアズまで溶融粘度が増加する。

例2

この例はさらに、ポリ(フエニレンスルフィド)についての、溶融粘度の経時的増加に対する停止剤の有益な効果を説明する。栓をした口に $0.03 M^3$ /時の洗掃用空気入口を装着した以外は例1の製造装置を用いた。2つのフラスコ中に以

ックス メカニカル スペクトロメータ(Rheometrics Mechanical Spectrometer)(Model RMS-7220)で測定した。全てのサンプルを真空オーブン中で予備乾燥し、空気下で実験した。

x が中程度の値の場合には x 値は元素分析及び存在する過剰硫黄に基づく計算によって求めた。 x が低値の場合には x 値は、全てのジスルフィド結合をスルホン酸に酸化する、濃硝酸によるポリマーの消化によって測定できる。スルホン酸についての滴定によって存在するジスルフィドの量を測定する。

例1

この例は本発明の末端停止ポリ(フエニレンスルフィド)の製造及び末端停止されていないポリマーに比較した場合のポリマーの溶融粘度の限定された増大を説明する。

三口500cc丸底フラスコ中に以下のものを合する。硫黄38.00 g (1.19 モル)、*p*-ジヨードベンゼン410.0 g (1.24 モル)、重合触媒として作用する1,3-ジヨード-5-ニトロベンゼン0.8 g及び停止剤として作用する4-ヨードビフェニル1.33 g (4.75モル)。フラスコにヨウ素抜き出し用のVigreux カラム、機械的攪拌機を装着し、他の口は単に栓をした。カラムは蒸留ヘッド及び抜き出し管を経て受けフラスコに連結され、受けフラスコはドライアイス中で冷却する。フラスコを約200トルの圧力下に保持し、 $230^\circ C$ の金属浴中に浸漬する。溶融後、溶融液を機械的に攪拌する。約30-45分の反応時間後、ヨウ素が受けフラスコ中に蒸留し始める。浴を $230^\circ C$ に2時間30分間保持し、その後、温度を $240^\circ C$ に上

下の反応体を秤量した：硫黄32 g (0.998モル)、*p*-ジヨードベンゼン410.0 g (1.24 モル、24.5モル%過剰)及び1,3-ジヨード-5-ニトロベンゼン0.8 g。フラスコA中に4-ヨードビフェニル2.66 g (0.0095モル)を秤量した。フラスコBは停止剤を含まなかった。使用した加熱スケジュールは以下の通りである： $230^\circ C$ 、圧力200 トルにおいて2.5時間；次いで、 $240^\circ C$ において1.5時間；その後、圧力を120トルに低下させて0.5時間；次いで、60トルに低下させて0.5時間；次に30トルに低下させて0.5時間。次いで、浴温度を $250^\circ C$ に上昇させ、圧力を0.6トルに低下させ、反応をその状態に1.5時間保持する。単離したポリマーを、 $240^\circ C$ に加熱したブロック中で $0.3 M^3$ /時の窒素洗掃下において管中で固相重合した。フラスコAからのポリマーは144,700ポアズの外挿ゼロ時溶融粘度($300^\circ C$)及び -3.0×10^{-4} の崩壊速度定数を有していた。溶融粘度は5分の試験時間において142,300 ポアズ、試験の35分後では151,000 ポアズで、すなわち、溶融粘度の経時的変化はほとんどなかった。フラスコBからのポリマーは56,400ポアズの外挿ゼロ時溶融粘度($300^\circ C$)及び -3.0×10^{-4} の崩壊速度定数を有していた。試験の5分後における溶融粘度は51,200ポアズであり、試験の35分後に144,100ポアズに増加し、溶融粘度のかなりの経時的変化があった。

例3

この例は末端停止されていないポリマーに比較して末端停止ポリマーのより腐蝕性でない性質を説明する。例1とほと

THIS PAGE BLANK (USPTO)

國際調查報告 PCT/US 89/02943

1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER ¹ of international classification system apply, indicate also according to International Patent Classification (IPC) or to both International Classification and IPC		
Int. Cl. 5 C08G75/02		
2. FIELDS SEARCHED		
Classification System		Classification System
Int. Cl. 5	C08G	
Descriptions searched in the field of the International Classification in the Class that such Descriptions are contained in the Fields searched		
3. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category ²	Citation of Document, ³ its title, author, where appropriate, or its international designation ⁴	Reference to Class No. ⁵
P, X	EP, A, 0216078 (EASTMAN KODAK) 17 May 1989 see examples 6-10, 13, 15, 16	I
A	US, A, 4046749 (R. T. HAWKINS) 05 September 1977	
A	EP, A, 0230383 (KUREMA A. K. K. K.) 23 September 1987	
A	EP, A, 0214470 (BAYER) 18 March 1987	
* Special categories of cited documents: ¹⁰		
"a" documents defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
"b" prior documents not published or not in the international class		
"c" documents which may show developments in priority claims or in relation to other documents of the same class		
"d" documents of particular interest to the International Union		
"e" documents published prior to the International Union but later than the present date		
"f" documents published after the International Union but not later than the present date		
"g" documents published after the International Union but not later than the present date		
"h" documents published after the International Union but not later than the present date		
"i" documents published after the International Union but not later than the present date		
"j" documents published after the International Union but not later than the present date		
"k" documents published after the International Union but not later than the present date		
"l" documents published after the International Union but not later than the present date		
"m" documents published after the International Union but not later than the present date		
"n" documents published after the International Union but not later than the present date		
"o" documents published after the International Union but not later than the present date		
"p" documents published after the International Union but not later than the present date		
"q" documents published after the International Union but not later than the present date		
"r" documents published after the International Union but not later than the present date		
"s" documents published after the International Union but not later than the present date		
"t" documents published after the International Union but not later than the present date		
"u" documents published after the International Union but not later than the present date		
"v" documents published after the International Union but not later than the present date		
"w" documents published after the International Union but not later than the present date		
"x" documents published after the International Union but not later than the present date		
"y" documents published after the International Union but not later than the present date		
"z" documents published after the International Union but not later than the present date		
"aa" documents published after the International Union but not later than the present date		
"ab" documents published after the International Union but not later than the present date		
"ac" documents published after the International Union but not later than the present date		
"ad" documents published after the International Union but not later than the present date		
"ae" documents published after the International Union but not later than the present date		
"af" documents published after the International Union but not later than the present date		
"ag" documents published after the International Union but not later than the present date		
"ah" documents published after the International Union but not later than the present date		
"ai" documents published after the International Union but not later than the present date		
"aj" documents published after the International Union but not later than the present date		
"ak" documents published after the International Union but not later than the present date		
"al" documents published after the International Union but not later than the present date		
"am" documents published after the International Union but not later than the present date		
"an" documents published after the International Union but not later than the present date		
"ao" documents published after the International Union but not later than the present date		
"ap" documents published after the International Union but not later than the present date		
"aq" documents published after the International Union but not later than the present date		
"ar" documents published after the International Union but not later than the present date		
"as" documents published after the International Union but not later than the present date		
"at" documents published after the International Union but not later than the present date		
"au" documents published after the International Union but not later than the present date		
"av" documents published after the International Union but not later than the present date		
"aw" documents published after the International Union but not later than the present date		
"ax" documents published after the International Union but not later than the present date		
"ay" documents published after the International Union but not later than the present date		
"az" documents published after the International Union but not later than the present date		
"ba" documents published after the International Union but not later than the present date		
"bb" documents published after the International Union but not later than the present date		
"bc" documents published after the International Union but not later than the present date		
"bd" documents published after the International Union but not later than the present date		
"be" documents published after the International Union but not later than the present date		
"bf" documents published after the International Union but not later than the present date		
"bg" documents published after the International Union but not later than the present date		
"bh" documents published after the International Union but not later than the present date		
"bi" documents published after the International Union but not later than the present date		
"bj" documents published after the International Union but not later than the present date		
"bk" documents published after the International Union but not later than the present date		
"bl" documents published after the International Union but not later than the present date		
"bm" documents published after the International Union but not later than the present date		
"bn" documents published after the International Union but not later than the present date		
"bo" documents published after the International Union but not later than the present date		
"bp" documents published after the International Union but not later than the present date		
"bq" documents published after the International Union but not later than the present date		
"br" documents published after the International Union but not later than the present date		
"bs" documents published after the International Union but not later than the present date		
"bt" documents published after the International Union but not later than the present date		
"bu" documents published after the International Union but not later than the present date		
"bv" documents published after the International Union but not later than the present date		
"bw" documents published after the International Union but not later than the present date		
"bx" documents published after the International Union but not later than the present date		
"by" documents published after the International Union but not later than the present date		
"bz" documents published after the International Union but not later than the present date		
"ca" documents published after the International Union but not later than the present date		
"cb" documents published after the International Union but not later than the present date		
"cc" documents published after the International Union but not later than the present date		
"cd" documents published after the International Union but not later than the present date		
"ce" documents published after the International Union but not later than the present date		
"cf" documents published after the International Union but not later than the present date		
"cg" documents published after the International Union but not later than the present date		
"ch" documents published after the International Union but not later than the present date		
"ci" documents published after the International Union but not later than the present date		
"cj" documents published after the International Union but not later than the present date		
"ck" documents published after the International Union but not later than the present date		
"cl" documents published after the International Union but not later than the present date		
"cm" documents published after the International Union but not later than the present date		
"cn" documents published after the International Union but not later than the present date		
"co" documents published after the International Union but not later than the present date		
"cp" documents published after the International Union but not later than the present date		
"cq" documents published after the International Union but not later than the present		

PCT/US 89/02943
SA 29970

This report lists the named family members reflecting in the parent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as compiled in the Corporate Patent Office CPO file on The Corporate Patent Office is in no way liable for those particulars which are merely given for the purpose of information. 20/11/89

Formal document (used in source report)	Publication date	Process family (number(s))	Publication date
EP-A-0316078	17-05-89	US-A- 4786713 AD-A- 2728788 WO-A- 8902860	22-11-88 23-05-89 06-05-89
US-A-4046749	06-05-77	None	
EP-A-0238193	23-09-87	JP-A-A- 62187731 US-A- 4761468	17-08-87 02-08-88
EP-A-0214470	18-03-87	DE-A- 3529501 JP-A- 62041226 US-A- 4760127	19-08-87 23-02-87 26-07-88

For more details about this notice, see Official Journal of the European Patent Office, No. 11/13

THIS PAGE BLANK (USPTO)

第1頁の続き

⑦発明者 ローレンス、ポール ブラクニ
ー

アメリカ合衆国、テネシー 37617, プロウントビル, ボックス 6
0-5, ルート 7

⑧発明者 ルー、ル、マーク

アメリカ合衆国、テネシー 37660, キングスポート, #1000ビ
ー, イースト ストーン ドライブ 2416

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

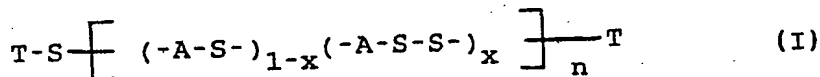
WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Bureau



INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

<p>(51) International Patent Classification 5 : C08G 75/02</p>	<p>A1</p>	<p>(11) International Publication Number: WO 90/00575 (43) International Publication Date: 25 January 1990 (25.01.90)</p>
<p>(21) International Application Number: PCT/US89/02943 (22) International Filing Date: 6 July 1989 (06.07.89) (30) Priority data: 219,123 15 July 1988 (15.07.88) US (71) Applicant: EASTMAN KODAK COMPANY [US/US]; 343 State Street, Rochester, NY 14650 (US). (72) Inventors: FAGERBURG, David, Richard ; 3812 Cimmaron Drive, Kingsport, TN 37664 (US). WATKINS, Joseph, John ; P.O. Box 3379, Kingsport, TN 37664 (US). LAWRENCE, Paul, Blakney ; Rt. 7, Box 60-5, Blountville, TN 37617 (US). RULE, Mark ; 2416 E. Stone Drive, 1000B, Kingsport, TN 37660 (US).</p>		<p>(74) Agent: MARTIN, Charles, R.; 343 State Street, Rochester, NY 14650 (US). (81) Designated States: AT (European patent), BE (European patent), CH (European patent), DE (European patent), FR (European patent), GB (European patent), IT (European patent), JP, KR, LU (European patent), NL (European patent), SE (European patent). Published <i>With international search report. Before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of the receipt of amendments.</i></p>

(54) Title: TERMINATED COPOLY(ARYLENE SULFIDE)



(57) Abstract

A copoly(arylene sulfide) corresponding to the structure (I), wherein A is a divalent substituted or unsubstituted aromatic radical, T is a monovalent aromatic radical, x is in the range of 0.5 to 0.001 and n is at least 100.

FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

AT	Austria	ES	Spain	MG	Madagascar
AU	Australia	FI	Finland	ML	Mali
BB	Barbados	FR	France	MR	Mauritania
BE	Belgium	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	United Kingdom	NL	Netherlands
BG	Bulgaria	HU	Hungary	NO	Norway
BJ	Benin	IT	Italy	RO	Romania
BR	Brazil	JP	Japan	SD	Sudan
CA	Canada	KP	Democratic People's Republic of Korea	SE	Sweden
CF	Central African Republic	KR	Republic of Korea	SN	Senegal
CG	Congo	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CH	Switzerland	LK	Sri Lanka	TD	Chad
CM	Cameroon	LU	Luxembourg	TG	Togo
DE	Germany, Federal Republic of	MC	Monaco	US	United States of America
DK	Denmark				

- 1 -

TERMINATED COPOLY (ARYLENE SULFIDE)

The invention relates to a terminated
copoly(arylene sulfide) prepared by heating a diiodo
aromatic compound and a small amount of a monoiodo
5 aromatic compound in the presence of elemental sulphur.
The monoiodo compound acts as a chain terminator.

Poly(arylene sulfide) (PAS) resins are
thermoplastic polymeric materials with good thermal
stability, unusual insolubility, resistance to chemical
10 environments and inherent flame resistance. PAS
resins additionally have good electrical insulative
properties which make them ideal for electrical and
electronic applications. Their excellent resistance to
chemical degradation makes them ideal for use in
15 chemical environments which involve organic solvents
and strong mineral acids, such as coatings for pipes,
tanks, pumps and other equipment.

Poly(phenylene sulfide) (PPS) is a commercial
product which is generally produced by reacting
20 p-dichloro-benzene with sodium sulfide in a polar
organic solvent to produce PPS and the by-product
sodium chloride. This process is known as the
Edmonds-Hill polymerization procedure and the basic
process is disclosed in U.S. 2,513,188 and
25 U.S. 2,538,941. An improvement on the Edmonds-Hill
polymerization procedure involves adding N-haloamides
as catalysts in the procedure (U.S. 3,285,882). The
Edmonds-Hill polymerization utilizes only
chloroaromatic compounds.

30 The PPS which is formed in the Edmonds-Hill
process has only a modest molecular weight on the
order of 10,000-40,000 and has relatively low melt
viscosity. Higher molecular weights can be obtained
by heating the PPS in the presence of oxygen. During

- 2 -

heating, the molecular weight of the PPS increases due to a variety of chemical reactions including oxidation, crosslinking and chain extension. These curing reactions result in polymers which have inherent
5 brittleness and reduced drawing capability while only achieving modest increases in molecular weight. Additionally, PPS which is produced by polymerization in the presence of sulfide and/or hydrosulfide salts, such as sodium sulfide and sodium hydrosulfide, has a
10 residual content of inorganic salt present in the polymer. These residual salts are, for example, sodium chloride and sodium sulfide resulting from the combination of the sodium cation with chlorine or sulfide from the starting materials. The presence of
15 these residual salts in the polymer increases the corrosive nature of the polymer and can cause a deterioration in the drawing or spinning characteristics of the polymer. Residual salts can also result in breakages in the spun fibers and
20 additionally contribute to plugging and clogging of the spinnert holes.

An additional problem with poly(arylene sulfide) produced by the Edmonds-Hill process is the effect of residual salts on the electrical properties. The
25 presence of residual salts results in polymers with increased moisture adsorption and electrical activity, which are detrimental to applications requiring highly insulating characteristics. Although extensive extraction reduces the salt content of PPS produced by
30 the Edmonds-Hill process, complete removal of these salts is commercially infeasible.

An additional problem with PPS produced by the Edmonds-Hill process is the high rate of
crystallization of these polymers. Although some
35 applications do require high rates of crystallization,

- 3 -

many applications require much slower rates of crystallization. These polymers contain no substantial quantities of disulfide units.

5 U.S. 4,645,826 discloses a process of preparing "ultra-high molecular weight" linear PAS by first preparing a prepolymer with a melt viscosity between 5,000-3,000 poise and then performing a liquid-liquid two-phase polymerization. Only dichloroaromatic compounds are disclosed and the prepolymer is formed
10 using a conventional alkaline metal sulfide. The "ultra-high molecular weight" polymers have melt viscosities of only tens of thousands of poise. The prepolymer is formed by a standard Edmonds-Hill polymerization in the presence of an alkali metal
15 sulfide. Accordingly, the polymers produced will suffer from the problems associated with residual salt content noted above. These polymers are also thought to contain no substantial quantities of disulfide units.

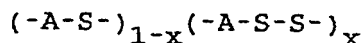
20 U.S. 4,645,825 also discloses poly(arylene sulfide) produced using dichloroaromatic or dibromoaromatic compounds and polymerizing in the presence of conventional alkaline metal sulfides or hydrosulfides. Although polymers with relatively high
25 molecular weights and melt viscosities can be produced by this process, the presence of residual inorganic salts in the polymer results in inferior corrosion characteristics as well as poorer spinning and drawing capability. These polymers are also thought to have
30 no substantial quantities of disulfide units.

We have now discovered a terminated copoly(arylene sulfide) that does not contain substantial quantities of alkali metals and has an adjustable rate of crystallization and has a more stable melt viscosity
35 and improved melted corrosion properties.

- 4 -

The terminated copolymers of this invention do not contain substantial quantity of alkali metals simply because no alkali metal is used in the process used to prepare the polymer. Although Applicants do not wish to be limited to any particular theory, it is believed that the variable rate of crystallization of the terminated copolymer is due to the presence of small amounts of (-A-S-S-) or disulfide units in the polymer chain. Thus, these polymers can be considered to be copolymers. The presence of these disulfide units in the copolymer do not materially affect other important properties of the polymer, such as glass transition temperature, solvent resistance, thermal stability, and oxidative stability.

The vast majority of repeating units in the terminated copolymer of this invention are the (-A-S-) unit and the number of (-A-S-S-) or disulfide units are small compared to the number of (-A-S-) units. Generally, the fraction of (-A-S-S-) units is in the range of 0.5 to 0.001, based on the combined number of both (-A-S-) and (-A-S-S-) units. Thus, the repeating portion of the copolymer can be represented as



where x is in the range of 0.5 to 0.001. The sequence of (-A-S-) and (-A-S-S-) units is thought to be random throughout the molecular chain. When x is in the range of 0.5 to 0.2 the polymers obtained when A is p-phenylene are amorphous and can be crystallized only with difficulty. When x is in the range of 0.2 to 0.1 the polymers obtained can be thermally crystallized and have crystalline melting points of 230°-260°C. When x is in the range of 0.1 to 0.05 the polymers obtained have moderate crystallization rates and the crystallized polymers can be annealed to high

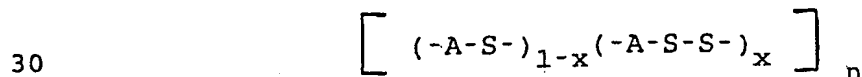
- 5 -

crystalline melting points (280°-290°C) and show T_{ch} (temperature of crystallization on heating) and T_{cc} (temperature of crystallization on cooling) at increasingly lower and higher temperatures, respectively, indicative of increasing rates of crystallization. When x is in the range of 0.05 to 0.001 the crystallization rate increases rapidly with decreasing x.

The following table more clearly shows the effect of disulfide units on the crystallization rate of poly(phenylene sulfide):

	<u>X</u>	<u>T_g</u>	<u>T_{cc}</u>	<u>T_{ch}</u>	<u>T_m</u>	<u>T 1/2 (130°C)</u>
	0.25	88	-	-	238	
	0.14	90	-	-	251	
15	0.12	94	-	-	255	132 Seconds
	0.10	92	168	-	243	
	0.064	94	142	231	280	
	0.055	95	140	226	278	
	0.049	95	126	240	280	
20	0.000	91	126	242	278	12 Seconds

The size of the polymer chain can conveniently be expressed as the total number of each kind of unit in the chain. Therefore, the repeating portion of the terminated copoly(arylene sulfide) of this invention can be more specifically expressed as corresponding to the structure

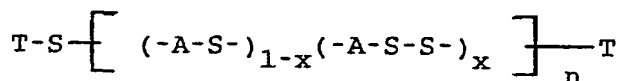


wherein n, the degree of polymerization, is at least 100 and is preferably in the range of 200 to 5,000 as

- 6 -

determined by melt viscosity measurement at 300°C. The degree of polymerization when A is p-phenylene can be calculated using the relationship $\log(n) = 1.473 + 0.2873 \times \log(\text{melt viscosity})$ where melt viscosity is measured in poise.

In accordance with this invention the copoly(arylene sulfide) is terminated with a monovalent radical contributed from a moniodo aromatic compound to form a polymer corresponding to the structure



wherein A is an unsubstituted aromatic radical, T is a monovalent aromatic radical, x is in the range of 0.5 to 0.001 and n is at least 100.

In the process used to prepare the terminated copoly(arylene sulfide) of this invention a diiodoarylene compound corresponding to the structure



where A is a divalent arylene radical is reacted with the moniodo aromatic compound and elemental sulfur to produce a substantially linear terminated copoly(arylene sulfide) having both (-A-S-) units and (-A-S-S-) units.

Diiodoaromatic compounds which can be utilized include unsubstituted or substituted aromatics which have two iodine substituents. Suitable diiodo aromatic compounds include hydrocarbon aromatics, nitrogen-containing aromatics, sulfur-containing aromatics and oxygen-containing aromatics. Typical hydrocarbon aromatics include benzene and biphenyl, and condensed ring aromatics such as naphthalene and anthracene. Typical sulfur-containing aromatics include, for example, thiophene and benzothiophene.

- 7 -

Typical nitrogen-containing aromatics include pyridine and quinoline. Suitable oxygen-containing aromatics are, for example, furan, dibenzofuran, etc.

5 Substituted diiodo aromatic compounds suitable for use with the present invention include aromatic sulfones, diarylethers, diarylcarbonyls, diarylsulfides and the like.

10 The aromatic starting materials may be substituted by one or more alkyl groups, preferably alkyl groups having from 1-6 carbon atoms. Specially preferred alkyl groups are methyl, ethyl, propyl and butyl groups. There is no limitation on the spatial arrangement of the substituents, for example, the substituents may be on a carbon adjacent to an iodine bearing carbon or may be on a carbon atom further removed from the iodine bearing carbon.

15 Additionally substituents on the aromatics compounds may include phenyl, halogen, hydroxy, nitro, amino, C₁₋₁₆ alkoxy, and carboxylate esters substituents, as well as aryl sulfones and aryl ketones.

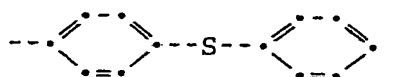
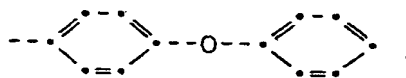
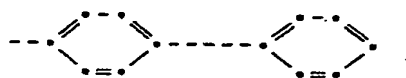
20 Preferred diiodo aromatic compounds are the diiodobenzenes, diiodonaphthalenes, diiodobiphenyls, diiododiphenyl ethers and diiodotoluenes which may be unsubstituted or substituted with any of the substituents noted above.

25 Specific diiodo aromatic compound suitable for the present invention include p-diiodobenzene, m-diiodobenzene, p,p'-diiodobiphenyl, m,p'-diiodobiphenyl, p,p'-diiododiphenyl sulfone, p,p'-diiododiphenyl ether, 2,6-diiodonaphthalene, and p,p'-diiodobenzophenone. p-Diiodobenzene, p,p'-diiodobiphenyl, and p,p'-diiododiphenyl ether are most preferred.

- 8 -

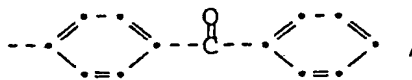
The diiodo aromatic starting materials of the present invention may be prepared by any suitable process. For example, the diiodo aromatic compounds may be prepared by standard liquid or gas phase iodination reactions. Although the diiodo aromatic compounds may be prepared by any such process, the preferred method of preparing the diiodo aromatic starting materials is that disclosed in copending application serial numbers 912,806, filed September 9, 1986; 026,896, filed March 25, 1987; 029,959, filed March 25, 1987 and 029,898, filed March 25, 1987. Alternatively, the diiodo aromatic compounds may be produced by a transiodination process such as that disclosed in copending application serial numbers 029,899, filed March 25, 1987; 029,956, filed March 25, 1987; and 029,949, filed March 25, 1987. The disclosures of these copending applications are incorporated herein by reference for a more complete description of these preferred processes.

Although broadly any monoiodo aromatic compound can be used to contribute the terminating radical T, it is preferable that the boiling point of the compound be above 200°C at atmospheric pressure and more preferable that the boiling point be above 230°C. Preferred monovalent radicals are

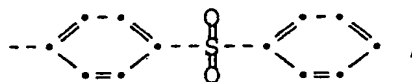


- 9 -

5

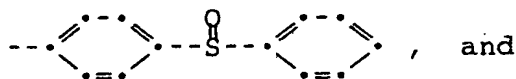


10



15

20



25

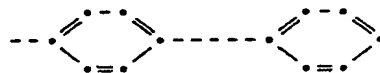
30



35

where Y is selected from the group consisting of $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OR}$, and $-\text{COOR}$ where R is alkyl from 1 to 4 carbons. The most preferred radical is

40



45

As will be understood by those skilled in the art, all of these radicals are contributed by the moniodo analogue of the radical such as 4-iodobiphenyl ether and 4-iododiphenyl sulfone.

50

The amount of moniodo aromatic compound used to contribute terminating radical T varies widely in accordance with the desired molecular weight of the copolymer. For very high molecular weight copolymers as little as one mole of moniodo aromatic compound for each 1,000 moles or more of diiodo aromatic may be employed. If lower molecular weights are desired, the ratio of moniodo aromatic compound to diiodo aromatic compound can be as low as 1 to 10 or even 1 to 5. The moniodo aromatic compound can be added at any convenient time during the polymerization but will generally be added at the start of the reaction as a matter of convenience.

55

- 10 -

As will be appreciated by those skilled in the art, use of the moniodo aromatic compound results in termination of the chain at some predetermined average length, resulting in a more stable viscosity of the polymer in the melt. In general, the melt is considered to be stable if the melt viscosity change with time is less than a certain level. Measurement of this property is accomplished by determining the melt viscosity over a sufficiently long period of time, such as 35 minutes, and then plotting the -3.4 power of the melt viscosity versus time. The slope of the straight line fit to this curve is referred to as the degradation rate constant. Unterminated copoly(arylene sulfide) will generally have a degradation rate constant of a negative value times 10^{-4} or sometimes as low as a negative value times 10^{-5} whereas the terminated copoly(arylene sulfide) of this invention will generally have a degradation rate constant of -4.0×10^{-5} as a maximum and more often will be -1.0×10^{-6} or even a positive number. Values of the degradation rate constant on the order of 10^{-6} are sufficiently small to be considered equal to zero.

Sulfur is reacted as elemental sulfur and may consist of any of the standard forms which are possible for elemental sulfur. That is, the sulfur may be present in any of its allotropic modifications such as orthorhombic cyclooctasulfur (S_8) or any other cyclic elemental sulfur such as any of the cyclosulfur species having 6-12 sulfur atoms. Additionally, any crystalline form of sulfur may be used in the present reaction. Surprisingly, impurities in the elemental sulfur do not appear to affect the efficiency or selectively of the present polymerization reaction. The sulfur preferably has a purity of 98%-100%,

- 11 -

although sulfur having a lower degree of purity may be used. This lack of sensitivity is advantageous to the present process when used as a commercial process since highly purified sulfur is not required and the associated expense is not incurred.

In the process used to prepare the co(polyarylene sulfide) of this invention sulfur reacts with a diiodo aromatic compound, eliminating elemental iodine and forming the PAS as shown below.



The formation of polymer is not sensitive to the relative stoichiometry of the diiodo aromatic compound and sulfur. Accordingly, an excess of sulfur or an excess of diiodo aromatic compound may be used in the polymerization process. When excess sulfur is used, some disulfide linkages are observed in the polymer. Decreasing amounts of sulfur result in decreasing levels of disulfide linkages in the final polymer. When the diiodo aromatic compound is present in excess, polymerization to high polymer can still occur, if the excess diiodo aromatic compound is removed during final polymerization.

The polymerization reaction is preferably carried out in the absence of solvent by merely heating and reacting the sulfur and diiodo aromatic compound. Under these conditions, the diiodo aromatic compound itself acts as a solvent for the sulfur which is melted thereby forming a substantially homogeneous solution enabling a facile and complete reaction.

In another embodiment, the diiodo aromatic compound can be dissolved in an organic solvent which is inert to the reaction conditions, i.e., which is inert to reaction with iodine and sulfur. High boiling inert aromatic solvents are preferred such as,

- 12 -

for example, aromatic hydrocarbons, diarylsulfides, diarylethers and diarylsulfones. It is preferable to use a solvent which corresponds to the diiodo aromatic compound which is being polymerized. Thus, for example, in the polymerization of diiodobenzene with sulfur, one might use benzene, toluene or naphthalene as a solvent.

It is also possible to perform the polymerization reaction of the present invention by solid state polymerization. Solid state polymerization enables very high molecular weights and melt viscosities to be achieved. After an initial melt polymerization (or alternatively solution polymerization) has been performed, the product is cooled to a solid state. Further heating and polymerization in the solid state under vacuum or inert gas flow dramatically increases the molecular weight allowing weight average molecular weights in excess of 100,000 to be achieved. It is significant to note that substantially no crosslinking occurs during the solid state or melt polymerization processes. The very high molecular weight copolymers which are produced after the solid state polymerization are still substantially linear and have excellent film and fiber forming properties.

During the polymerization reaction between the diiodo aromatic compound, the monoiodo aromatic compound, and sulfur, elemental iodine is produced and evolves from the reaction melt, solution, or solid. Removal of the elemental iodine provides a driving force for completion of the polymerization reaction. The iodine may be removed by passing a stream of air or an inert gas such as nitrogen or argon over or through the reaction mass at atmospheric or superatmospheric pressure or alternatively by applying a vacuum to the reaction apparatus. The elemental

- 13 -

iodine may be collected and used as a commercial product or as a reactant for further chemical processes. The present reaction, therefore, does not result in wasted reaction products since both the PAS and elemental iodine are useful commercial chemical products.

The polymerization reaction is generally conducted at a temperature above 175°C. Although the reaction may be conducted at temperatures below 175°C, the polymerization reaction is much slower. There is no particular upper temperature limit on the polymerization reaction, which may be conducted at any temperature below the decomposition temperature of the diiodo aromatic compound. For most polymerization reactions, temperatures in the range of 175°-400°C will be suitable, although for particular diiodo aromatic compounds temperatures in excess of 400°C may be used. Particularly preferred temperature ranges are from 180°-350°C.

The reaction is generally conducted for a period of at least one-half hour and is continued for up to 10 hours or longer, and reaction times approaching infinity are theoretically possible. The exact reaction time will depend on the diiodo aromatic compound, the engineering requirements of the process, and the specific molecular weight, viscosity and physical properties of the desired product.

The polymerization reaction may be carried out in a batch reaction vessel or may be carried out as a semi-continuous or continuous process. Agitation of the reaction mixture is optional, however agitation or stirring assists in the production and yield of the polymeric product. Agitation of the reaction mixture may be accomplished by any known method, such as

- 14 -

mechanical stirring or by passing a stream of inert gas through the reaction mixture.

5 In a preferred embodiment, the polymerization reaction is conducted on a continuous basis with the diiodo aromatic compound and sulfur being combined in a continuous staged reactor to form a reaction melt. An inert gas such as nitrogen or argon is passed through the melt, preferably in a countercurrent direction, thereby accomplishing agitation and mixing
10 of the reaction melt and at the same time removing the elemental iodine which is evolved and sweeping it out of the reactor. Alternatively, a vacuum may be applied to the reactor to remove the elemental iodine as it is generated. It should be noted that the
15 reaction proceeds equally well under batch conditions and combinations of batch and continuous processes are considered to be well within the scope of the present invention.

20 The terminated copolymer of this invention is useful for preparation of various shaped articles such as pellets, fibers and molded articles. The copolymer can be prepared into these shaped articles by conventional processes, such as injection molding and melt spinning.

25 Since there are no alkali metal containing materials in the reaction, there are no substantial quantities of alkali metal in the polymer matrix. Typically, there is less than 100 weight parts per million alkali metal, preferably less than 10 weight
30 parts per million, based on the weight of the copoly(arylene sulfide). The absence of substantial quantities of alkali metal greatly enhance the capability of the polymer to be melt processed, particularly melt spun into fibers.

- 15 -

The terminated copoly(arylene sulfide) and particularly the terminated copoly(phenylene sulfide) of this invention have an adjustable rate of crystallization, due to the presence of the disulfide linkages. Since the concentrations of disulfide linkages can be varied over a wide range, the rate of crystallization can be readily adjusted to suit the technological application without unduly sacrificing other desirable characteristics of the polymer. In addition, the rate of crystallization can be further enhanced by the addition of conventional nucleating aids such as talc, terephthalic acid, silica or the like for those applications where extremely fast rates are desired.

An additional advantage of the terminated copolymer of this invention compared to the unterminated copolymer disclosed in Serial Number 110,237 is that the terminated copolymer is less corrosive to metals. This is especially important when the copolymer is used in electrical applications as well as where the copolymer is used for molded parts, spinnerets for fiber spinning, or dies for film extrusion.

Other features of the invention will become apparent in the course of the following descriptions of exemplary embodiments which are given for illustration of the invention and are not intended to be limiting thereof.

EXAMPLES

The melt-phase polymerization reactions described in the examples below were carried out in a stirred flask fitted with a vacuum-jacketed Vigreux column and a receiver cooled in dry ice. Fiber-forming capabilities of these polymer were established by

- 16 -

drawing strands from the polymer melt. Some polymers were tested to determine the value of x or the number of (-A-S-) units and (-A-S-S-) units in the polymer chain. In some cases the weight parts per million alkali metal and crystallization rate were determined.

The weight parts per million alkali metal, based on the weight of the poly(arylene sulfide) were determined by atomic adsorption analysis.

The crystallization rate was determined by differential scanning calorimetry half-times or by comparing the Tcc and Tch for the polymer in question to that of a polyphenylene sulfide homopolymer. All DSC analyses were run at 20°C/minute scan rate under N₂.

The degree of polymerization (n) was determined by measuring melt viscosity and applying the relationship $\log(n) = 1.473 + 0.2873 \times \log(\text{melt viscosity})$.

Melt viscosity was determined on a Rheometrics Mechanical Spectrometer (Model RMS-7220) at 300°C and 25 radians/seconds. All samples were predried in a vacuum oven and run under air.

The value of x for moderate values of x were determined by elemental analysis and calculation based on the excess sulfur present. For low values of x the values can be determined by digestion of the polymer by concentrated nitric acid, which oxidizes all disulfide linkages to sulfonic acid. Titration for sulfonic acid determines the amount of disulfide present.

Example 1

This example illustrates the preparation of the terminated poly(phenylene sulfide) of this invention

- 17. -

and the limited melt-viscosity increase of the polymer when compared to the unterminated polymer.

In a 3-neck 500 mL round-bottom flask are combined the following: 38.00 g sulfur (1.19 mol), 410.0 g p-diiodobenzene (1.24 mol), 0.8 g of 1,3-diiodo-5-nitrobenzene to act as polymerization catalyst, and 1.33 g (4.75 mol) of 4-iodobiphenyl to act as a terminator. The flask is fitted with a Vigreux column for iodine takeoff, a mechanical stirrer, and the other neck is simply stoppered. The column is attached via a distillation head and takeoff tube to a receiver flask which is cooled in dry ice. The flask is maintained under ca. 200 torr pressure and immersed in a 230°C metal bath. After melting, the melt is stirred mechanically. After ca. 30 to 45-minute reaction time, iodine begins to distill into the receiver flask. The bath is maintained at 230°C for 2 hours and 30 minutes after which time the temperature is raised to 240°C. After holding there for an additional 1 hour and 30 minutes, the pressure in the reaction flask is reduced to ca. 120 torr and held there for 0.5 hour. The pressure is reduced again to ca. 60 torr, held there for an additional 0.5 hour, reduced again to ca. 30 torr, held there for an additional 0.5 hour, and finally the pressure is reduced to 0.1 torr by means of a vacuum pump. At this final pressure reduction, the batch temperature is raised to 250°C. The reaction is held 1 hour and 5 minutes at this temperature and the bath temperature then was raised to 300°C for an additional 1-hour and 15-minute reaction time. After that time, the flask is removed from the bath. The polymer melt is cooled under nitrogen, broken out of the flask, and granulated in a Wiley mill fitted with a 0.25 in screen. Yield is 115.2 g (90.0%) and the melt viscosity is 15675 poise

- 18 -

at 300°C. Ten grams of the polymer granules were placed in a solid-stating tube under 0.2 torr pressure and the tube placed in an aluminum block heated to 175°C for 1.5 hours. The block was then raised to 210°C. After 12 hours the melt viscosity had only increased to 25023 poise at 300°C. A similar copolymer not containing the terminating group exhibits a melt viscosity increase to 53500 poise. An additional preparation of a similar copolymer not containing the terminating group exhibits a melt viscosity increase to 111,000 poise.

Example 2

This example further illustrates the beneficial effect of a terminator on the melt viscosity increase with time for poly(phenylene sulfide). The preparation apparatus of Example 1 is used except that the stoppered neck was instead fitted with an inlet for an air sweep of 0.03 M³/hour. Into two flasks were weighed the following reactants: 32 g sulfur (0.998 mol), 410.0 g p-diiodobenzene (1.24 mol, 24.5 mol% excess), and 0.8 g of 1,3-diiodo-5-nitrobenzene. Into Flask A was weighed 2.66 g (0.0095 mol) of 4-iodobiphenyl. Flask B had no terminator. The heating schedule employed was 2.5 hours at 230°C at 200 torr pressure followed by 1.5 hours at 240°C after which the pressure was reduced to 120 torr for 0.5 hour followed by reduction to 60 torr for 0.5 hour and then reduction to 30 torr for 0.5 hour. The bath temperature was then raised to 250°C, the pressure reduced to 0.6 torr and the reactions held there for 1.5 hours. The isolated polymers were solid-state polymerized in tubes under a nitrogen sweep of 0.3 M³/hour in a 240°C heated block. The polymer from Flask A had an extrapolated zero-time melt viscosity of 144,700 poise

- 19 -

at 300°C and a degradation rate constant of -3.0×10^{-6} . The melt viscosity was 142,300 poise at the 5 minute test time and was 151,000 poise after 35 minutes of test, i.e., essentially no change with time for the melt viscosity. The polymer from Flask B had an extrapolated zero-time melt viscosity of 56,400 poise at 300°C and a degradation rate constant of -3.0×10^{-4} . Its viscosity at 5 minutes of testing was 51,200 poise and increased to 144,100 poise after 35 minutes of test or a considerable increase in the melt viscosity with time.

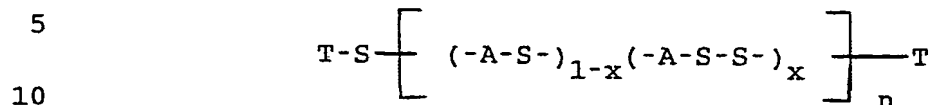
Example 3

This example illustrates the less corrosive nature of the terminated polymer in comparison to polymer that has not been terminated. Polymer was prepared essentially as in Example 1 both with and without terminator. The unterminated sample was not exposed to the final polycondensation at 300°C but was instead isolated at 250°C. Both samples were ground and then 10 g of each were placed in a solid state polymerization tube equipped with a flow of nitrogen at $0.3 \text{ M}^3/\text{hour}$. The tubes were placed in a heated aluminum block held at 240°C for the terminated sample and one held at 260°C for the nonterminated sample. After 24-hour treatment, the polymers were removed and films pressed using a 20 mil thick shim. Pressing temperature was 300° to 325°C. A thin layer of copper metal was vapor deposited onto the films and the films stored at 93°C for a week. The unterminated sample showed almost complete disappearance of the copper metal, while the terminated sample appeared to have little or no change.

- 20 -

Claims

1. A copoly(arylene sulfide) corresponding to the structure

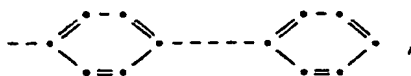


wherein A is a divalent substituted or unsubstituted aromatic radical, T is a monovalent aromatic radical, x is in the range of 0.5 to 0.001 and n is at least 100.

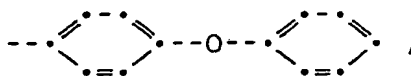
- 15
2. The copoly(arylene sulfide) of Claim 1 wherein n is at least 200.
- 20
3. The copoly(arylene sulfide) of Claim 1 wherein the aromatic radical is selected from the group consisting of phenylene, biphenylene, diphenyl ether, diphenyl sulfone, benzophenone, diphenoxybenzene and naphthalene.
- 25
4. The copoly(arylene sulfide) of Claim 3 wherein the aromatic radical is unsubstituted phenylene or biphenylene radical.
5. The copoly(arylene sulfide) of Claim 4 wherein the aromatic radical is unsubstituted phenylene.
6. The copoly(arylene sulfide) of Claim 1 wherein n is in the range of 200 to 5,000.
- 30
7. The copoly(arylene sulfide) of Claim 1 wherein T is selected from the group consisting of

- 21 -

5

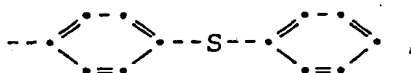


10



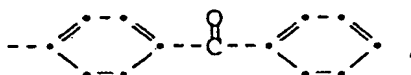
15

20



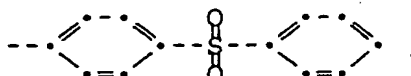
25

30



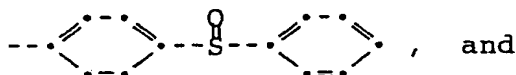
35

40



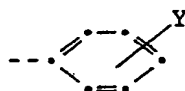
45

50



55

60

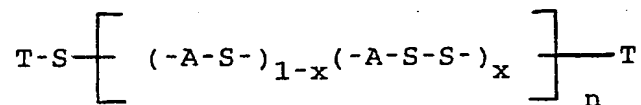


65

where Y is selected from the group consisting of
 $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OR}$, and $-\text{COOR}$ where R is alkyl from
 1 to 4 carbons.

8. A copoly(phenylene sulfide) corresponding to the
 structure

70



75

wherein A is a divalent unsubstituted
 phenylene radical, T is

- 22 -

5

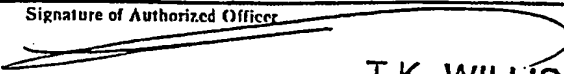


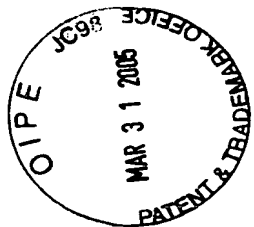
x is in the range of 0.5 to 0.001, and n is
in the range of 200 to 5,000.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/US 89/02943

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. 5 C08G75/02		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. 5	C08G	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT⁹		
Category ¹⁰	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
P, X	EP, A, 0316078 (EASTMAN KODAK) 17 May 1989 see examples 6-10, 13, 15, 16 ---	1
A	US, A, 4046749 (R.T. HAWKINS) 06 September 1977 ---	
A	EP, A, 0238193 (KUREHA K.K.K.K.) 23 September 1987 ---	
A	EP, A, 0214470 (BAYER) 18 March 1987 ---	
<p>¹⁰ Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
06 NOVEMBER 1989	30. 11. 89	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
EUROPEAN PATENT OFFICE	 T.K. WILLIS	



THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)